

CHEMICAL POLISHING LIQUID FOR IRON-NICKEL ALLOY OR IRON-NICKEL-COBALT ALLOY AND CHEMICAL POLISHING METHOD THEREFOR

Patent number: JP10158869
Publication date: 1998-06-16
Inventor: SATO TAKAAKI; YASUDA SATOSHI
Applicant: NIPPON HYOMEN KAGAKU KK
Classification:
- International: C23F3/06; C23F3/00; (IPC1-7): C23F3/06
- european: C23F3/06
Application number: JP19960330159 19961127
Priority number(s): JP19960330159 19961127

[Report a data error here](#)**Abstract of JP10158869**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemical polishing liquid which does not generate harmful gases, such as NO_x gases and does not contain fluorine and harmful materials to adversely affect a waste water treatment by incorporating sulfuric acid of a high concn. not conceivable with hydrogen peroxide hitherto. **SOLUTION:** This chemical polishing liquid contains 85 to 200g/l hydrogen peroxide and 100 to 830g/l sulfuric acid as components. More preferably, the chemical polishing liquid contains 0.01 to 50g/l >=1 kinds selected from a group consisting of A) cationic, nonionic and amphoteric surfactants, B) alcohols or ethers, C) org. acids or their compds. An iron-nickel-base alloy or iron-nickelcobalt alloy is treated at 20 to 60 deg.C treatment temp. and for 10 seconds to 10 minutes treatment time by using such chemical polishing liquid. As a result, the chemical polishing is made possible in the treatment time substantially the same as heretofore and further, the brightness and smoothness nearly equal to heretofore are obtainable by adding a brightness intensifying agent to the liquid.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-158869

(43)公開日 平成10年(1998)6月16日

(51)Int.Cl.⁶

C 23 F 3/06

識別記号

F I

C 23 F 3/06

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-330159

(22)出願日 平成8年(1996)11月27日

(71)出願人 000232656

日本表面化学株式会社

東京都新宿区市谷本村町2番11号

(72)発明者 佐藤 孝彰

東京都新宿区市谷本村町2番11号日本表面
化学株式会社内

(72)発明者 安田 聰

東京都新宿区市谷本村町2番11号日本表面
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54)【発明の名称】 鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液および化学研磨方法

(57)【要約】

【課題】 有害なNO_xガスなどの発生がなく、しかも
弗素及び有害物質などを含まない作業環境性、排水処理性
の優れた鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバ
ルト系合金の化学研磨液を提供する。また鉄-ニッケル
系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金表面に良好で
均一な光沢性、平滑性を付与する化学研磨液及び化学研
磨方法を提供する。

【解決手段】 過酸化水素85~200g/l、硫酸1
00~830g/lを成分とする酸性溶液と光沢強化剤
を0.01~50g/lを含有する鉄-ニッケル系合金
又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液。光沢
強化剤は界面活性剤、アルコール又はエーテル、有機酸
又はこの化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以
上である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 過酸化水素85～200g/1、硫酸100～830g/1を成分として含有する、鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金の化学研磨液。

【請求項2】 光沢強化剤として下記の(A)、(B)、(C)の1種以上を0.01～50g/1含有する請求項1に記載する鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金の化学研磨液。

(A) カチオン系、ノニオン系、両性から選ばれた界面活性剤の1種以上。

(B) アルコール類又はエーテル類の1種以上。

(C) 有機酸又はその化合物の1種以上。

【請求項3】 請求項1又は2の鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金の化学研磨液を使用して、鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金を、処理温度20～60℃及び処理時間10秒～10分間処理することを特徴とする化学研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は42アロイに代表される鉄ニッケル系合金、コバルトに代表される鉄ニッケルコバルト系合金を平滑性のある光沢面に付与し、過酸化水素と硫酸を主成分とし、光沢強化剤を含有することを特徴とする化学研磨液及び化学研磨方法に関する。鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金は電子部品のリードフレーム材料や半導体素子材料に広く利用されてきている。これらの合金は電子部品として素材より加工し製造する場合、圧延、切断、パンチング等の機械加工時にバリや表面荒れ等が発生し、又、ガラス封着時の熱処理において酸化スケールが生成する為、後工程のメッキ、ボンディング、樹脂封止等で密着性不良や機能性低下が生ずる。この為、これらの後工程の前処理としてバフ研磨やバレル研磨などの機械研磨あるいは電気的溶解を利用する電解研磨が行なわれているが形状の複雑な品物や小さな品物あるいは変形しやすい品物に対しては、適用が困難であり、生産性も著しく低下する。従って、前処理としては化学研磨が主に利用され酸化スケールを除去し、かつバリを除去し光沢ある平滑面に仕上げている。

【0002】

【従来の技術】従来、鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金の化学研磨液としては、塩酸、硝酸、酒石酸の混合液(特開昭53-47335)、酢酸、硝酸、磷酸の混合液(特開昭60-190581)が提案されている。しかしながらこれらの硝酸を含有する混合液では有害なNOxガスが発生するため、作業環境性に問題があり、これらの合金を良好光沢に研磨できないものであった。一方、過酸化水素を用いた処理液として、過酸化水素、有機酸又は無機酸にセレン化合物含有を特徴とする化学的溶解液(特公昭53-32768)、又、過酸化水素、弗酸及び/又は重弗酸イオンを含有する化学的溶解処理方法(特公昭59-2748)が提案されている。しかしながら、これらの処理液では毒性の強いセレン化合物や排水規制の厳しい弗素を含有しているもので作業安全上、排水処理上好ましいものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれらの従来の化学研磨液及び化学研磨方法の欠点である作業環境、排水処理性の改善を目的とするものでNOxガス等の有害ガスの発生がなく、排水処理に悪影響を与える弗素、有害物を含まない鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金の化学研磨液及び化学研磨方法を提供するものである。更に、鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金の表面に均一な光沢面を付与し、かつ平滑面に仕上げる化学研磨液及び化学研磨方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金の化学研磨において、作業環境や排水に悪影響を及ぼす硝酸、弗酸、弗化物、セレン化合物などを含まない環境にやさしい化学研磨剤および化学研磨方法を鋭意研究の結果、過酸化水素に従来では考えられない高い濃度の硫酸を含有することにより、従来と殆ど変わらない処理時間で化学研磨できることを見い出し、更に光沢強化剤を添加することにより、従来と殆ど同等な光沢性、平滑性が得られることを見い出した。

【0005】すなわち本発明に係わる化学研磨液は過酸化水素85～200g/1、硫酸100～830g/1を基本成分とする混合液による鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金の化学研磨液である。好ましくは、光沢強化剤として下記の(A)、(B)、(C)の1種以上を0.01～50g/1含有する。さらに化学研磨方法として、処理温度20～60℃、及び処理時間10秒～10分で化学研磨することを特徴とする。

(A) カチオン系、ノニオン系、両性から選ばれた界面活性剤の1種以上。

(B) アルコール類又はエーテル類の1種以上。

(C) 有機酸又は化合物の1種以上。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の適用対象は鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金の化学研磨である。ここに鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金は通常含有される不純物量以上のクロムを含まない材料に限定される。他の金属は含有されても良いが、好ましくは通常の不純物レベル以下である。

【0007】本発明の鉄ニッケル系合金又は鉄ニッ

ケルーコバルト系合金の化学研磨液の構成成分、有効成分量及び化学研磨方法を説明する。過酸化水素は85～200g/lが好ましく、更に好ましくは100～150g/lである。硫酸は100～830g/lが好ましく、更に好ましくは300～700g/lである。過酸化水素85g/l未満では完全に光沢研磨領域から外れることになり、無光沢の仕上がりになる。又200g/lを超えると過酸化水素の自然分解が多く、不安定な研磨液となる。硫酸100g/l未満では溶解量が増大し、光沢性が低下する。又830g/lを超えると過酸化水素の安定性が低下する。なお、このように硫酸を高濃度で使用することは從来まったく着想されなかったことは上に述べた通りである。

【0008】光沢強化剤は必須ではないが、対象とする被研磨材料と光沢強化剤の組み合わせによっては効果が期待できる。例えば、以下の実施例で述べるように、鉄ニッケル系合金では限られた数の光沢強化剤が有効であるが、鉄ニッケルルーコバルト系合金の場合にはより多くの光沢強化剤が有効に作用することが分かった。光沢強化剤の含有量は0.01～50g/lが好ましく、更に好ましくは0.1～30g/lである。光沢強化剤0.01g/l未満では光沢化に効果が劣り、50g/lを超えるとピンホールが発生し、平滑性が低下する。化学研磨の処理温度は20～60°Cが好ましく、更に好ましくは30～50°Cである。20°C未満では研磨速度が遅く良好な光沢が得にくく、60°Cを超えると過酸化水素の安定性が低下する。処理時間は10秒～10分が好ましく、更に好ましくは30秒～5分である。10秒未満では研磨速度が遅く、良好な光沢が得にくく、10分を超えると表面が荒れ、光沢性が低下する。

【0009】[界面活性剤(A)] 本発明では界面活性剤(A)としては次のものが使用できる。カチオン系界面活性剤としては、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、パーカルオロアルキルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアルキルトリメチルアンモニウムクロライド及びジアルキルジメチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0010】ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミンなどのポリオキシエチレンアルキルアミン類、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエートなどのポ

リオキシエチレン脂肪酸エステル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレートなどのソルビタンエステル類、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマーなどが挙げられる。

【0011】両性界面活性剤としては、ジメチルアルキルベタイン型、アルキルグリシン型、アミドベタイン型、イミダゾリン型が挙げられる。

【0012】[アルコール又はエーテル類(B)] 本発明で使用できるアルコール類(B)としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-ブロパノール、1-ブタノールなどの脂肪族一価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどの脂肪族二価アルコール、グリセリンなどの脂肪族三価アルコール、フェノール、キシレノール、クレゾールなどの芳香族一価アルコール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノンなどの芳香族三価アルコール、ピロガロールなどの芳香族酸化アルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコールが挙げられる。エーテル類としてはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどのジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

【0013】[有機酸又はその化合物(C)] 本発明で使用できる有機酸又はその化合物(C)としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ-酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、アクリル酸、3-ブテン酸、メタクリル酸などの脂肪族モノカルボン酸類及びこの化合物、葎酸、マロン酸、コハク酸、ダルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族ジカルボン酸類及びこの化合物、グリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸などの脂肪族オキシカルボン酸類及びその化合物、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸などの芳香族カルボン酸及びこの化合物、ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、没食子酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸類及びこの化合物、メタンスルホン酸、エタンスルホ

ン酸などの脂肪族スルホン酸類及びこの化合物、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸などの芳香族スルホン酸類及びこの化合物が挙げられる。

【0014】[発明の作用] 本発明の鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金の化学研磨液は基本成分である硫酸を高濃度で使用することが特徴で、これによる特異的効果により、これらの合金表面を平滑ある光沢面に仕上げるものである。更に詳細には、本発明の化学研磨液は硫酸の高濃度での特有の粘性を利用し、平滑化、光沢化をさせるもので、この粘性から生ずる拡散型の抑制により、これらの合金の成分金属の選択的溶解が抑制され、均一な溶解を促すことにより、光沢化、平滑化されると推定される。光沢強化剤はこれらの合金表面への吸着抑制作用又は化学研磨液への増粘化作用により、更に合金成分の溶解速度を調整するとともに、合金表面のミクロ的な凹部の溶解を抑制しつつ、ミクロ的な凸部を優先的に溶解させることにより、光沢性、平滑性を更に向上させると推定される。

【0015】本発明の鉄ニッケル系合金又は鉄ニッケルコバルト系合金の化学研磨液の基本成分は過酸化水素と硫酸から構成され、化学研磨作業時にNO_xガス、塩化水素ガス、弗化水素ガス等の有害ガスが発生しないもので、又、排水規制をうける弗素、有害物が含有されない、作業環境及び排水処理性を改善しうる化学研磨液及び化学研磨方法である。

【0016】

【実施例】以下、本発明の効果を実施例・比較例について説明するが、これに限定されるものではない。

実施例1~10、比較例1~4

鉄ニッケルコバルト合金であるコバルト製の電子部品、鉄ニッケル合金である42アロイ板を試験片に用い、あらかじめアルカリ脱脂、水洗した後、表-1に示す本発明の硫酸と過酸化水素から成る各種組成の化学研磨液に表-1に示す処理温度、処理時間の条件で浸漬し、水洗、乾燥させ、表面光沢を目視判定する。

【0017】

【表1】

表-1

例 組成 番号	浴組成		温 度 (°C)	時 間 (秒)	評価結果	
	過酸化水素 (g/l)	硫酸 (g/l)			コバルト	42アロイ
実 施 例	1	85	100	45	30	○ ○
	2	165	135	45	30	○ ○
	3	135	325	20	30	○ △
	4	135	325	45	30	○ ○
	5	135	325	60	30	○ ○
	6	115	510	45	10	△ ○
	7	115	510	45	30	○ ○
	8	115	510	45	120	○ ○
	9	185	680	45	30	○ ○
	10	200	830	45	30	○ ○
比較 例	1	60	100	45	30	× ×
	2	85	70	45	30	× ×
	3	230	50	45	30	× ×
	4	85	850	45	30	△ △

評価基準 [○: 平滑かつ良好光沢、○: 良好光沢、△: 半光沢、×: 無光沢]

【0018】実施例1~19、比較例5~9

コバルトの電子部品、42アロイ板を試験片に用い、あ

らかじめアルカリ脱脂、水洗した後、表-2に示す本発明の光沢強化剤添加有無の各種組成液に45°Cで30秒

浸漬し、水洗、乾燥させ、表面光沢を目視判定する。評価結果を表-3に示す。

【0019】

【表2】

表-2

(単位: g/1)

例 組成 番号	実施例									比較例				
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	5	6	7	8	9
過酸化水素	95	95	95	95	95	95	95	95	95	55	55	55	220	220
硫酸	110	110	110	110	110	110	110	110	110	65	65	65	850	850
ノニオン系界面活性剤 ^{*1)}		10									10			
カチオン系界面活性剤 ^{*2)}			5					5						
プロピレングリコール				15					15					
フェノール					1			1						1
リンゴ酸						30						30		
アクリル酸							5		5					

*1) ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (三洋化成工業株式会社製ノニポール95)

*2) ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド (日本油脂株式会社製カチオンPB-40)

【0020】

【表3】

表-3

例 組成 試験片 番号	実施例									比較例				
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	5	6	7	8	9
コバルト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△	△
42アロイ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△	△

評価基準 [○: 平滑かつ良好光沢、○: 良好光沢、△: 半光沢、×: 無光沢]

【0021】

【発明の効果】本発明に係る鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液及び化学研磨方法は、比較例に比べ、格段に優れた化学研磨効果を示し、これらの合金に対して良好な光沢性、平滑性を付与

する。また有害なNO_xガス等の発生がなく、排水規制をうける弗素や有害物等を含まない化学研磨液及び化学研磨方法を提供することができ、工業上非常に有益である。